

ser. 10/804,108

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 3 1 日
Date of Application:

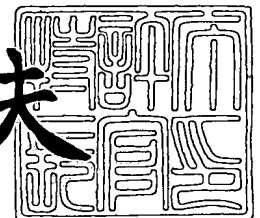
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 2 4 5 9 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 2 4 5 9 0]

出 願 人 栗 田 工 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 4 年 3 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 2 4 9 2 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P00420

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 39/16

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿三丁目 4 番 7 号 栗田工業株式会社
内

【氏名】 八木 稔

【特許出願人】

【識別番号】 000001063

【氏名又は名称】 栗田工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086911

【弁理士】

【氏名又は名称】 重野 剛

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004787

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素貯蔵方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機化合物に、水素ガスを加圧状態で接触させることを特徴とする水素貯蔵方法。

【請求項 2】 請求項 1 において、該有機化合物が多孔質物質に担持されていることを特徴とする水素貯蔵方法。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 において、該有機化合物が水素ガスとの接触で水素分子化合物を形成する化合物であることを特徴とする水素貯蔵方法。

【請求項 4】 請求項 3 において、該水素分子化合物は、前記有機化合物をホスト化合物とする水素包接化合物であることを特徴とする水素貯蔵方法。

【請求項 5】 請求項 4 において、該有機化合物が単分子系ホスト化合物、多分子系ホスト化合物及び高分子系ホスト化合物よりなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする水素貯蔵方法。

【請求項 6】 請求項 5 において、該有機化合物がフェノール系化合物であることを特徴とする水素貯蔵方法。

【請求項 7】 請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項において、前記加圧条件が 200 MPa 以下であることを特徴とする水素貯蔵方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水素を、比較的軽量に、しかも常温常圧に近い状態で安定に貯蔵することができ、また、貯蔵した水素を容易に取り出すことができる水素貯蔵方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、CO₂ 排出に伴う地球環境問題に対処する方策として、水素をエネルギー媒体とする新しいクリーンエネルギーシステムが提案されている。中でも燃料電池は、水素が酸素と結合して水になる際に発生する化学エネルギーを電気エネ

ルギーとして取り出すエネルギー変換技術であり、自動車のガソリンエンジンに替わる動力源、家庭用オンサイト発電、IT用の直流給電設備として、次世代の最も重要な技術の1つとして注目されている。

【0003】

しかしながら、水素燃料の最大の問題は、その貯蔵法と運搬法にある。

【0004】

即ち、従来、水素の貯蔵法としては、様々な方法が提案され、その一つとして、高圧ガスボンベに水素を気体として貯蔵する方法がある。しかし、このような高圧貯蔵は、単純ではあるが、厚肉の容器が必要であり、そのため容器の重量が重く、貯蔵・運搬効率が低いために、例えば軽量化が重視される自動車等への適用は困難である。一方、水素を液体として貯蔵する場合には、気体水素に比較して貯蔵・運搬効率は向上するが、液体水素の製造には高純度の水素が必要であること、また液化温度が -252.6°C という低温であり、このような超低温用の特殊な容器が必要であることなど、経済的に問題がある。また、水素貯蔵合金を用いることも提案されているが、合金自体の重量が重く、しかもMg系の軽量な水素貯蔵合金では水素を放出させる使用温度が 300°C 近い高温であるなどの問題がある。更には、カーボンナノチューブなどの多孔性炭素素材などを用いることも提案されているが、水素貯蔵の再現性が低く、高圧条件での貯蔵となり、また、カーボンナノチューブの製造が容易ではないなど多くの問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来の問題点を解決する、新規な水素の貯蔵・運搬方法として有用な、水素を比較的軽量に、しかも常温常圧に近い状態で安定に貯蔵することができ、また貯蔵した水素の取り出しも容易な水素貯蔵方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の水素貯蔵方法は、有機化合物に、水素ガスを加圧状態で接触させることを特徴とする。

【0007】

なお、本発明において、有機化合物とは、グラファイト、カーボンナノチューブ、フラーレンなどの炭素原子のみからなるものは包含せず、また、金属成分を含む有機金属化合物を包含するものであり、基本的には固体であるが、加圧状態で水素を包接可能であれば液体であってもよい。また、固体の場合、結晶状態であっても非晶質であってもよい。

【0008】

本発明者は、水素を貯蔵する方法について鋭意検討を行った結果、有機化合物に水素ガスを加圧状態で接触させることにより、水素を比較的軽量で常温常圧に近い条件で安定に保持し得る水素分子化合物等として、容易に貯蔵することができるを見出した。

【0009】

本発明でいう分子化合物とは、単独で安定に存在することのできる化合物の2種類以上の化合物が水素結合やファンデルワールス力などに代表される、共有結合以外の比較的弱い相互作用によって結合した化合物であり、水化物、溶媒化物、付加化合物、包接化合物などが含まれる。このような水素分子化合物は、水素分子化合物を形成する有機化合物と水素との加圧下での接触反応により形成することができ、比較的軽量で常温常圧に近い状態で水素を貯蔵することができ、かつ、この水素分子化合物からは簡単な加熱等で水素を放出させることが可能である。

【0010】

本発明に係る水素分子化合物としては、有機化合物と水素分子との接触反応により水素分子を包接した水素包接化合物が挙げられる。

【0011】**【発明の実施の形態】**

以下に本発明の水素貯蔵方法の実施の形態を詳細に説明する。

【0012】

本発明において、水素の貯蔵に用いる有機化合物は、炭素原子のみからなるものを除く有機化合物であって、水素ガスと加圧下で接触させることにより水素を

貯蔵できるものであれば良く、特に制限はない。この有機化合物は、金属成分を含まないものであっても、また、金属成分を含む有機金属化合物であっても良い。

【0013】

水素分子化合物のうち、水素分子を包接した水素包接化合物を形成する有機化合物としては、単分子系、多分子系、高分子系などが知られている。

【0014】

単分子系ホスト化合物としては、シクロデキストリン類、クラウンエーテル類、クリプタンド類、シクロファン類、アザシクロファン類、カリックスアレン類、シクロトリペラトリレン類、スフェランド類、環状オリゴペプチド類などが挙げられる。また多分子系ホスト化合物としては、尿素類、チオ尿素類、デオキシコール酸類、ペルヒドロトリフェニレン類、トリ-*o*-チモチド類、ビアンスリル類、スピロビフルオレン類、シクロフォスファゼン類、モノアルコール類、ジオール類、アセチレンアルコール類、ヒドロキシベンゾフェノン類、フェノール類、ビスフェノール類、トリスフェノール類、テトラキスフェノール類、ポリフェノール類、ナフトール類、ビスナフトール類、ジフェニルメタノール類、カルボン酸アミド類、チオアミド類、ビキサンテン類、カルボン酸類、イミダゾール類、ヒドロキノン類などが挙げられる。また、高分子系ホスト化合物としては、セルロース類、デンプン類、キチン類、キトサン類、ポリビニルアルコール類、1, 1, 2, 2-テトラキスフェニルエタンをコアとするポリエチレングリコールアーム型ポリマー類、 α , α , α' , α' -テトラキスフェニルキシレンをコアとするポリエチレングリコールアーム型ポリマー類などが挙げられる。

【0015】

また、その他に有機リン化合物、有機ケイ素化合物なども挙げられる。

【0016】

更に、有機金属化合物にもホスト化合物としての性質を示すものがあり、例えば有機アルミニウム化合物、有機チタン化合物、有機ホウ素化合物、有機亜鉛化合物、有機インジウム化合物、有機ガリウム化合物、有機テルル化合物、有機スズ化合物、有機ジルコニウム化合物、有機マグネシウム化合物などが挙げられる。

。また、有機カルボン酸の金属塩や有機金属錯体などを用いることも可能であるが、有機金属化合物であれば、特にこれらに限定されるものではない。

【0017】

これらのホスト化合物のうち、包接能力がゲスト化合物の分子の大きさに左右されにくい多分子系ホスト化合物が好適である。

【0018】

多分子系ホスト化合物としては、具体的には、1, 1, 6, 6-テトラフェニル-2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオール、1, 1-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-2-プロピン-1-オール、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-2-ブチン-1, 4-ジオール、1, 1, 6, 6-テトラキス(2, 4-ジメチルフェニル)-2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオール、9, 10-ジフェニル-9, 10-ジヒドロアントラセン-9, 10-ジオール、9, 10-ビス(4-メチルフェニル)-9, 10-ジヒドロアントラセン-9, 10-ジオール、1, 1, 2, 2-テトラフェニルエタン-1, 2-ジオール、4-メトキシフェノール、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4'-スルホニルビスフェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-エチリデンビスフェノール、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、 α , α , α' , α' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-p-キシレン、3, 6, 3', 6'-テトラメトキシ-9, 9'-ビー9H-キサンテン、3, 6, 3', 6'-テトラアセトキシ-9, 9'-ビー9H-キサンテン、3, 6, 3', 6'-テトラヒドロキシ-9, 9'-ビー9H-キサンテン、没食子酸、没食子酸メチル、カテキン、ビス- β -ナフトール、 α , α , α' , α' -テトラフェニル-

1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジメタノール、ジフェン酸ビスジシクロヘキシルアミド、フマル酸ビスジシクロヘキシルアミド、コール酸、デオキシコール酸、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-カルボキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-カルボキシフェニル)エタン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、1, 2, 4, 5-テトラフェニルイミダゾール、2-tert-ブチルヒドロキノン、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2, 5-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)ヒドロキノン、などが挙げられるが、中でも1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンのようなフェノール系のホスト化合物が包接能力、及び工業的な入手の面で有利である。

【0019】

これらのホスト化合物は1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

【0020】

これらの有機化合物は、主に固体状のものをを用いる。

【0021】

有機化合物は、水素ガスとの接触効率等の面から、特に、粉末状の固体であることが好ましいが、何らこれに限定されず粒状、塊状であっても良く、さらに結晶状、非晶状(アモルファス状)のいずれでもよい。有機化合物が粉末状の固体である場合、その粒径には特に制限はないが、通常の場合、1mm以下程度であることが好ましい。

【0022】

また、これらの有機化合物は、多孔質物質に担持させた有機化合物含有複合素材として使用することもできる。この場合、有機化合物を担持する多孔質物質としては、シリカ類、ゼオライト類、活性炭類の他に、粘土鉱物類、モンモリロナイト類などの層間化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。このような有機化合物含有複合素材は、前述の有機化合物を、これを溶解することのできる溶媒に溶解させ、その溶液を多孔質物質中に含浸させ、溶媒を乾燥、減圧乾燥するなどの方法で製造することができる。多孔質物質に対する有機化合物の担持量としては特に制限はないが、通常の場合、多孔質物質に対して10

～80重量%程度である。

【0023】

前述の1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンのようなホスト化合物は、種々のゲスト分子を取り込み、結晶性の包接化合物を形成することが知られている。また、ゲスト化合物(固体、液体、気体のいずれの状態であっても良い。)と直接接触反応させることにより包接化合物が形成されることも知られている。本発明では、水素ガスという気体分子を、ホスト化合物としての有機化合物と加圧状態で接触反応させて包接化合物中に水素分子を取り込ませることにより、水素を安定に貯蔵することができる。

【0024】

水素ガスと固体の有機化合物とを接触させる加圧条件としては、圧力が高いほど、水素の貯蔵量及び貯蔵速度が大きくなる傾向にあり好ましいが、反面、加圧設備が高くつくばかりか、高圧ガス保存法の条件を満足する必要がでてくる。通常の場合加圧条件としては、常圧より高く、 $1.0 \times 10^{-10} \sim 200 \text{ MPa}$ 以下の加圧条件、特に $0.1 \sim 70 \text{ MPa}$ 、実質的にはとりわけ $0.1 \sim 0.9 \text{ MPa}$ 程度常圧よりも高い加圧条件であることが好ましい。

【0025】

また、接触時間も長いほど水素の貯蔵量を多くすることができるが、作業効率等の面から $0.01 \sim 24$ 時間程度とするのが好ましい。

【0026】

なお、有機化合物と接触させる水素ガスは、高純度水素ガスが好ましいが、後述のように、水素の選択的包接能を有したホスト化合物を用いる場合には、水素ガスと他のガスとの混合ガスであっても良い。

【0027】

このようにして得られる水素包接化合物は、用いたホスト化合物の種類、水素との接触条件等によっても異なるが、通常ホスト化合物1モルに対して水素分子 $0.1 \sim 20$ モルを包接した水素包接化合物である。

【0028】

このような水素包接化合物は、常温常圧において、長期に亘り水素を安定に包

接する。しかも、この水素包接化合物は、水素貯蔵合金と比べ、軽量で取り扱い性にも優れ、しかも固体状であるため、この水素包接化合物は粒径1 mm以下程度の粉末としてガラス、金属、プラスチック等の容器に入れて容易に貯蔵・運搬することができる。

【0029】

本発明方法により、水素を貯蔵した状態から水素を取り出す方法としては、水素加圧状態で貯蔵されている場合には、その加圧状態を減圧することで取り出すことができ、また、加熱することでも取り出すことができる。さらに、加熱と減圧を同時に行うことで、貯蔵された水素を取り出すこともできる。

【0030】

特に、前述の水素包接化合物から水素を放出させるには、ホスト化合物の種類にもよるが、常圧又は常圧から $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ MPa程度の減圧下、 $30 \sim 200^\circ\text{C}$ 、特に $40 \sim 100^\circ\text{C}$ 程度に加熱すれば良く、これにより容易に水素包接化合物中から水素を放出させて各種用途に用いることができる。

【0031】

なお、水素包接化合物から水素を放出した後のホスト化合物は、水素の選択的包接能を有し、有効に再利用可能である。

【0032】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0033】

なお、以下の実施例において、水素貯蔵性能の評価試験は次の方法により行った。

【0034】

<水素貯蔵性能の評価試験方法>

1) 評価方法

JIS H 7201 “水素吸蔵合金のPCT特性の測定方法”に準じ、(株)ラスカ製の水素吸蔵放出評価装置で測定を行った。

2) サンプル

測定用試料管にサンプルを約 0.1～1 g 充填し、精秤してサンプルの重量を測定した。

3) 前処理

サンプルを 50℃ に加熱し、ロータリーポンプで 3 時間真空減圧を行った。

4) 評価条件

サンプルの入った試料管は試験中、25℃ の恒温バス内に保持した。これに水素ガスを圧力を変化させながら導入し、平衡圧力時の貯蔵量を算出した。なお、各圧力時での平衡状態の保持時間は 1 時間又は 8 時間として測定を行った。

【0035】

実施例 1

1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン (以下「BHC」と略記する。) の固体粉末 (平均粒径 0.01 mm) 0.5602 g をサンプルとし、各圧力での保持時間を 1 時間として上記試験方法で評価を行った。平衡圧力と水素貯蔵量の関係を表 1 及び図 1 に示した。

【0036】

【表 1】

| 平衡圧力 (MPa) | 水素貯蔵量 (重量%) |
|---------------|-----------------------|
| 0.00001 | 0 |
| 0.28512 | 2.72×10^{-5} |
| 2.56316 | 5.06×10^{-4} |
| 3.58284 | 1.70×10^{-2} |
| 4.74355 | 4.69×10^{-2} |
| 4.37443 | 5.58×10^{-2} |
| 3.59104 | 6.71×10^{-2} |
| 2.69834 | 7.58×10^{-2} |
| 1.54989 | 7.46×10^{-2} |
| 0.85812 | 7.30×10^{-2} |
| 0.31544 | 6.83×10^{-2} |

【0037】

表1及び図1の結果より、水素圧力を増加させると共に水素貯蔵量は増加していくことが確認された。また5 MPa付近から減圧しても、貯蔵量は減少せず、単なる物理的吸着による水素貯蔵ではないことが分かった。これは固体のBHC中に水素分子が取り込まれ、水素包接化合物を形成したためと考えられる。

【0038】

なお、貯蔵された水素は、50℃での常圧及び減圧条件（0.005 MPa）で放出させることができることを確認した。

【0039】**実施例2**

実施例1で水素を放出させたBHCの固体粉末（平均粒径0.01 mm）0.2361 gをサンプルとし、各圧力での保持時間を8時間として上記試験方法で評価を行った。平衡圧力と水素貯蔵量の関係を表2及び図2に示す。

【0040】**【表2】**

| 平衡圧力 (MPa) | 水素貯蔵量 (重量%) |
|---------------|-----------------------|
| 0.00001 | 0 |
| 0.26998 | 8.99×10^{-3} |
| 0.75076 | 2.43×10^{-2} |
| 1.54598 | 4.25×10^{-2} |
| 2.48468 | 7.11×10^{-2} |
| 3.42314 | 1.08×10^{-1} |
| 4.40393 | 1.39×10^{-1} |
| 5.98982 | 2.53×10^{-1} |
| 8.9985 | 2.86×10^{-1} |
| 7.7586 | 3.41×10^{-1} |
| 6.08094 | 3.93×10^{-1} |
| 4.8332 | 3.57×10^{-1} |
| 3.70449 | 3.72×10^{-1} |
| 2.47191 | 3.99×10^{-1} |
| 1.58845 | 4.09×10^{-1} |
| 0.8876 | 4.11×10^{-1} |
| 0.33885 | 4.02×10^{-1} |

【0041】

表2及び図2の結果より、保持時間を8時間にすることで水素貯蔵量は保持時間1時間の場合に比べて増加することが分かった。

【0042】

なお、貯蔵された水素は、50℃での常圧及び減圧条件(0.005MPa)で放出させることができることを確認した。これにより、本発明の水素貯蔵方法では繰り返し水素の包接・放出が可能であることがわかる。

【0043】

【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明の水素貯蔵方法によれば、水素を常温、常圧条件で貯蔵することができるため、耐圧容器、低温容器等が不要であり、比較的小型、軽量な状態で水素を貯蔵・運搬することができ、しかも、貯蔵した水素を容易に放出させて各種用途に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

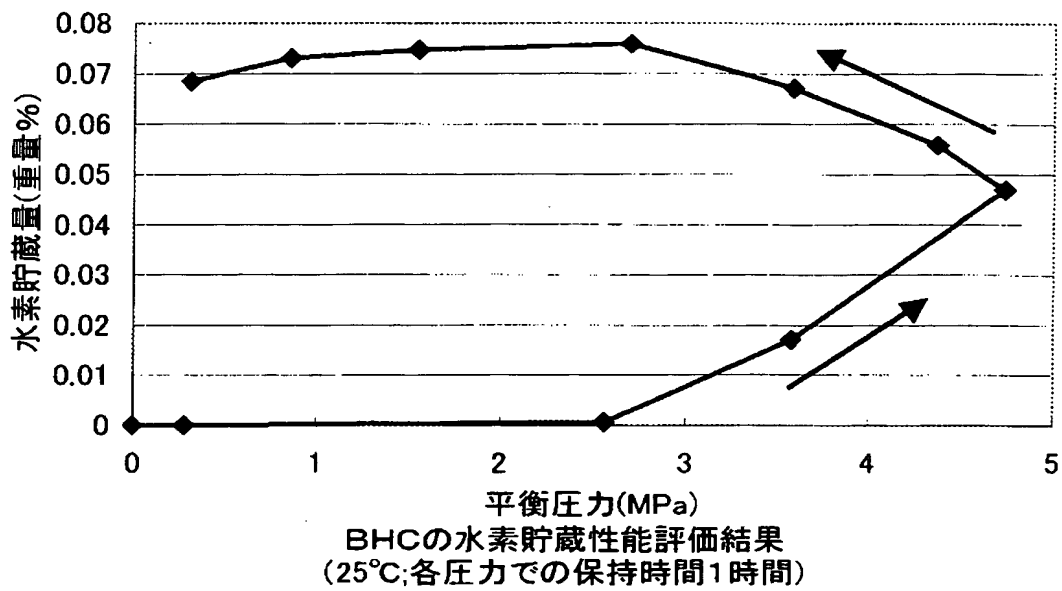
実施例1におけるBHCの水素貯蔵性能評価結果を示すグラフである。

【図2】

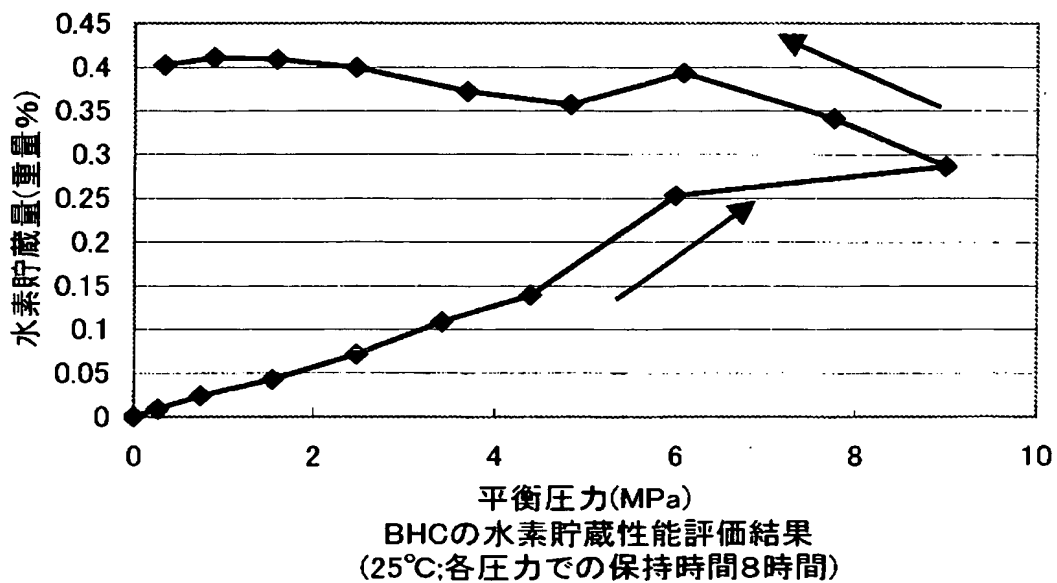
実施例2におけるBHCの水素貯蔵性能評価結果を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水素を比較的軽量に、しかも常温常圧に近い状態で安定に貯蔵し、貯蔵した水素の取り出しも容易な水素貯蔵方法を提供する。

【解決手段】 水素と水素包接化合物等の水素分子化合物を形成し得る有機化合物に、水素ガスを加圧状態で接触させる。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

| | |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2003-024590 |
| 受付番号 | 50300160915 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第六担当上席 0095 |
| 作成日 | 平成15年 2月 3日 |

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 1月31日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 2 4 5 9 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 0 6 3]

| | |
|----------|------------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 1 0 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都新宿区西新宿 3 丁目 4 番 7 号 |
| 氏 名 | 栗田工業株式会社 |